

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084972 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 15/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03023

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. März 2003 (24.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 010.9 5. April 2002 (05.04.2002) DE

BACH, Ingrid [DE/DE]; Gartenstrasse 2, 65812
Bad Soden (DE). **SPREITZER, Hubert** [DE/DE];
Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE). **BECKER,
Heinrich** [DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479 Glashütten
(DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst,
Gebäude F821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **STÖSSEL, Philipp**
[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/084972 A1

(54) Title: RHODIUM COMPLEXES AND IRIIDIUM COMPLEXES

(54) Bezeichnung: RHODIUM- UND IRIIDIUM- KOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel metal-organic compounds that are phosphorescent. Such compounds can be used as active components (=functional materials) in a series of different applications which can be associated with the electronics industry in the broadest sense. The inventive compounds are described by formulas (I), (Ia), (II), (IIa), (III), (IIIa), (IV), and (IVa).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Formeln (I), (Ia), (II), (IIa), (III), (IIIa), (IV) und (IVa) beschrieben.

Beschreibung

Rhodium- und Iridium-Komplexe

- 5 Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.
- 10 Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma
- 15 Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.
- Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten beiden Jahren abzeichnet, ist der
- 20 Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].
- Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache
- 25 Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier
- 30 insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Rhodium- und Iridium-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Rhodium- bzw. des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung, dass ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

In der Literatur wurden bis jetzt zwei Bautypen von OLEDs, die Phosphoreszenzmitter als farbgebende Komponenten aufweisen, beschrieben. Der erste Typ (Typ 1) hat typischerweise den folgenden Schicht-Aufbau [M. E. Thompson et. al., Proceedings of SPIE, 31.07 - 02.08.2000, San Diego, USA, Volume 4105, Seite 119 - 124]:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Lochtransport-Schicht: üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten.
4. Elektronentransport- und Emissions-Schicht: diese Schicht besteht aus einem Elektronentransportmaterial, das mit dem Phosphoreszenzmitter dotiert ist.
5. Elektronentransport-Schicht: größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ_3).
6. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet so z. B. Al-Li.

Der zweite Typ (Typ 2) hat typischerweise den folgenden Schicht-Aufbau [T. Tsutsui et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38, L 1502 - L 1504]:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Lochtransport-Schicht: üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten.
4. Matrix- und Emissions-Schicht: diese Schicht besteht aus einem Matrixmaterial üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten, das mit dem Phosphoreszenzmitter dotiert ist.
5. Elektronentransport-/Lochblockier-Schicht: üblicherweise auf Basis von Stickstoff-Heterocyclen.
6. Elektronentransport-Schicht: größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ_3).

7. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet, so z. B. Al.

Es ist auch möglich das Licht aus einer dünnen transparenten Kathode auszukoppeln. Diese Vorrichtungen werden entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch eingesiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Sauerstoff drastisch verringert.

Die Kenndaten der oben beschriebenen OLED's zeigen zwei Schwachpunkte auf: Zum einen, sind die bisher beschriebenen Phosphoreszenzemitter auf der Basis von tris-orthometallierten Iridium-Komplexen zum Bau von effizienten blauen und insbesondere von tief blauen OLED's nicht geeignet, da keiner der bekannten Phosphoreszenzemitter im tief blauen, d.h. bei einer Emissionswellenlänge λ_{\max} von kleiner als 465 nm emittiert.

Tief blaue Phosphoreszenzemitter sind jedoch insbesondere zur Herstellung von Vollfarbdisplays, für welche die Grundfarben ROT-GRÜN-BLAU verfügbar sein müssen, von entscheidender Bedeutung.

Zum anderen, geht aus den Effizienz - Helligkeits - Kurven hervor, dass die Effizienz mit steigender Helligkeit stark abnimmt. Dies bedeutet, dass die in der Praxis notwendigen großen Helligkeiten nur über eine hohe Leistungsaufnahme erreicht werden können. Große Leistungsaufnahmen setzen aber große Batterieleistungen portabler Geräte (Mobile-Phones, Lap-Tops etc.) voraus.

Außerdem kann die große Leistungsaufnahme, die zum großen Teil in Wärme umgesetzt wird, zur thermischen Schädigung des Displays führen.

Aus diesen Mängeln im Stand der Technik ergeben sich die folgenden Aufgaben.

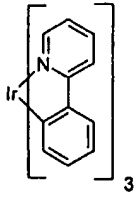
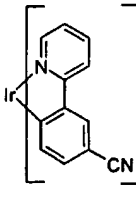
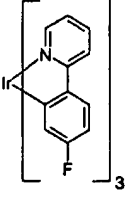
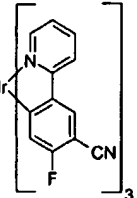
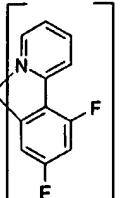
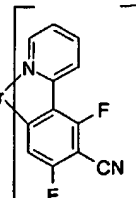
Zum einen besteht Bedarf zur Erzeugung von z. B. blauen - insbesondere tiefblauen - Triplett-Emittern gegeben, zum anderen müssen Triplett-Emitter bereitgestellt werden, die auch bei großen Helligkeiten möglichst lineare Effizienz - Helligkeits - Kurven aufweisen.

5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5'',5'''-Tris-cyano-funktionalisierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen - gemäß Verbindungen (I/Ia), (II/IIa), (III/IIIa) oder (IV/IVa) -, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, werden zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplett-Emitter sein. Über eine entsprechende Cyano-Funktionalisierung können entscheidende Materialeigenschaften wie die Wellenlänge der Phosphoreszenzemission, d.h. die Farbe, die Phosphoreszenzquantenausbeute und die Redox- und Temperaturstabilität der Emitter, um nur einige Eigenschaften beispielhaft zu nennen, eingestellt werden.

Die Klasse der 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5'',5'''-Tris-cyano-funktionalisierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen - gemäß Verbindungen (I/Ia), (II/IIa), (III/IIIa) oder (IV/IVa)- ist neu und bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für eine Reihe von elektro-optischen Anwendungen von großer Bedeutung.

Überraschend wurde nun gefunden, dass die Wellenlänge der Phosphoreszenzemission eines Triplett-Emitters, d.h. die "Farbe" des emittierten Lichtes, bei Einführung Cyano-Funktionen in die 5'-, 5''- bzw. die 5'''-Position eine hypsochrome Verschiebung erfährt (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Einfluß der 5-Substituenten auf Absorption und Phosphoreszenz

| Referenz zu Beispiel 1 | Beispiel 1 | Referenz zu Beispiel 2 | Beispiel 2 | Referenz zu Beispiel 3 | Beispiel 3 |
|---|---|---|---|---|---|
|  |  |  |  |  |  |
| $\lambda_{\text{max, Emission}}$ 535 nm | $\lambda_{\text{max, Emission}}$ 515 nm | $\lambda_{\text{max, Emission}}$ 514 nm | $\lambda_{\text{max, Emission}}$ 464 nm | $\lambda_{\text{max, Emission}}$ 470 nm | $\lambda_{\text{max, Emission}}$ 452 nm |
| grün | tief grün | tief grün | hellblau | cyan | tiefblau |

 $\lambda_{\text{max, Emission}}$

Maximum der Elektrolumineszenzbande

- 5 Neben dem direkten Einsatz von 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5'',5'''-Tri-cyanofunktionalisierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindungen (I/Ia), (II/IIa), (III/IIIa) oder (IV/IVa)), die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, in Licht-emittierenden Vorrichtungen werden diese auch zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter
- 10 Triplett-Emitter sein, da die Cyanofunktion mit Hilfe von gängigen, in der Literatur beschriebenen Methoden in eine Vielzahl von Funktionen umgewandelt werden kann. Ausgehend von den genannten Strukturen eröffnen literaturbekannte Methoden den Zugang zu Alkoholen, Aminen, Aldehyden und Carbonsäuren sowie deren Derivate aber auch zu Heterocyclen wie Azolen, Diazolen, Triazolen,
- 15 Oxazolen, Oxazolen, Oxadiazolen, Thiazolen, Thiodiazolen etc. sowie deren benzokondensierten Derivaten.

- 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5'',5'''-Tri-cyano-tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind neu und
- 20 bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Diese gilt insbesondere für die Cyanierung halogener, aromatischer - an das Metallzentrum gebundener - Liganden, d. h. der Cyanierung am Metall-Komplexes durch den Austausch der

Halogenfunktion durch die Cyanofunktion. Die effiziente Darstellung und Verfügbarkeit dieser Cyano-Verbindungen als Reinstoffe ist aber für verschiedene elektro-optische Anwendungen von großer Bedeutung.

5 Es wurde überraschend gefunden, dass die neuen Cyano-substituierten Organometallverbindungen (I/Ia), (II/IIa), (III/IIIa) oder (IV/IVa) - gemäß Schema 1 und 2 - ausgehend von den 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5",5'''-Tri-halogen-substituierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium bzw. Organo-Iridium-Verbindungen (V) bzw. (VI) [Darstellung gemäß der nicht offengelegten DE
10 10109027.7], d. h. ausgehend von *metallorganischen Arylhalogeniden* - durch
stöchiometrische Umsetzung mit einem Übergangsmetallcyanid oder durch
katalytische Umsetzung mit einem Übergangsmetallcyanid, gegebenenfalls in
Anwesenheit eines Übergangsmetalls, einer Übergangsmetallverbindung und eines
Phosphor-haltigen Additivs, sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter
15 wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten
reproduzierbar in etwa 90 - 98 % iger Ausbeute, ohne Verwendung
chromatographischer Reinigungsverfahren, gegebenenfalls nach Umkristallisation,
in Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiele 1-
6).

20 Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch drei Eigenschaften besonders aus:

Erstens ist die selektive 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5",5'''-Tri-Cyanierung von
25 koordinativ gebundenen Arylhalogeniden - d.h. von *metallorganischen Arylhalogeniden* - unerwartet und in dieser Form nicht bekannt.

Zweitens ist der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten
Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, unerwartet und einzigartig für die
30 Cyanierung von koordinativ gebundenen Arylhalogeniden.

Drittens fallen die erhaltenen Verbindungen ohne aufwendige chromatographische
Reinigung, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in sehr guten Reinheiten von

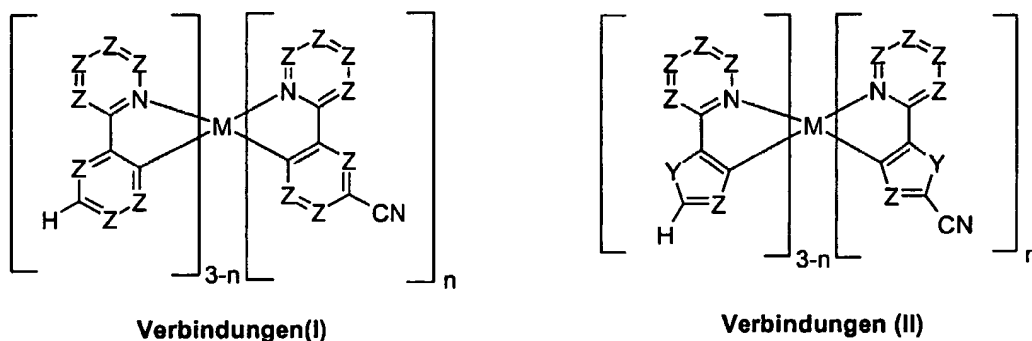
> 99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in optoelektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

- 5 Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (I) und (II), gemäß Schema 1,

10

Schema 1:



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- 15 M Rh, Ir;
 Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, CR ;
 Y O, S, Se;
 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, NO₂, CN, eine
 20 geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe
 mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte
 CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR² - ersetzt sein
 können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein
 können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen,
 25 die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert
 sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als
 auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum

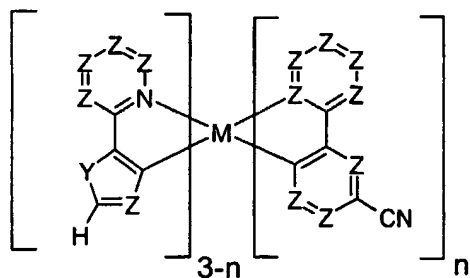
ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R^1, R^2 sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

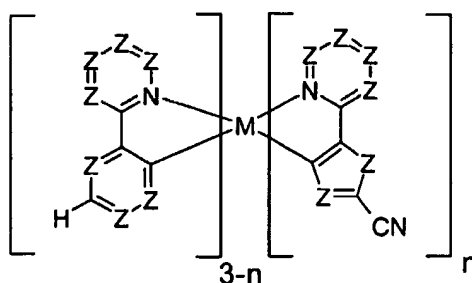
5 n ist 1, 2 oder 3

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Rh- bzw. Ir-komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (I) und solche von Verbindungen (II) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch
10 die Formeln (Ia) und (IIa) - gemäß Schema 2 - beschrieben:

Schema 2:



Verbindungen (Ia)



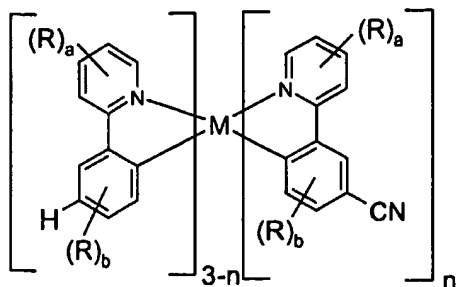
Verbindungen (IIa)

wobei die Symbole und Indizes die unter den Formeln (I) und (II) genannten
15 Bedeutungen haben.

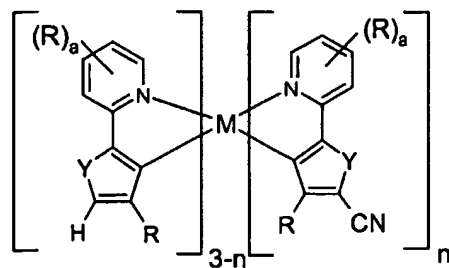
Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen für das Symbol $Y = O, S$ gilt.

20 Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen in denen der über das Stickstoffdonoratom ans Metall M gebundene Zyklus ein Pyrazin-, Pyridazin-, Pyrimidin- oder Triazin-Heterozyklus ist.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (III), (IV)

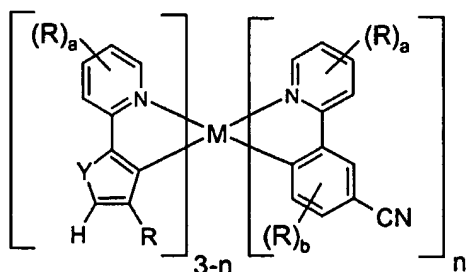


Verbindungen(III)

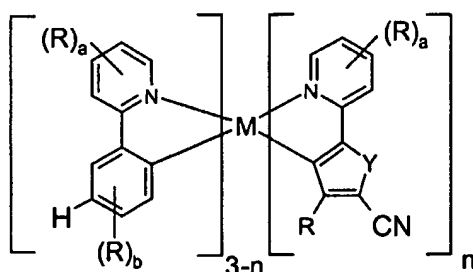


Verbindungen (IV)

oder die weitere Ausführungsform der Erfindung, d.h. derartige Rhodium- und Iridium-Komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindung (III) und solche von Verbindungen (IV) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme, wie in Formel (IIIa) und (IVa) beschrieben.



Verbindungen(IIIa)

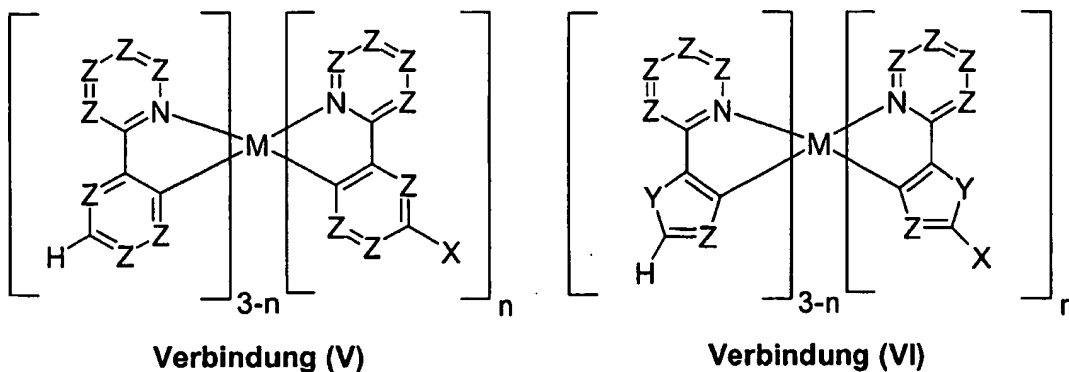


Verbindungen (IVa)

wobei die Symbole und Indizes die unter den Formeln (I) und (II) genannten Bedeutungen haben und

- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung, ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) bzw. (II), durch Umsetzung der Verbindungen (V) bzw. (VI),



worin:

X Cl, Br oder I ist,

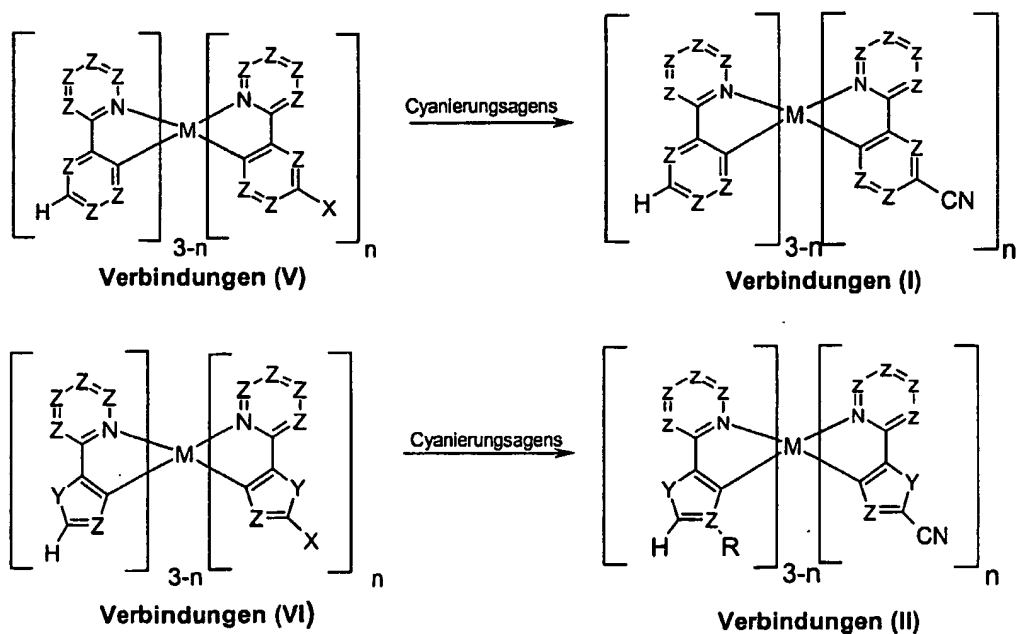
5

und M, Z, die Reste R und die Indizes a, und b und n die unter Verbindung (I) bzw. (II) genannten Bedeutungen haben, mit einem Cyanierungsagens.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Schema 2 erläutert:

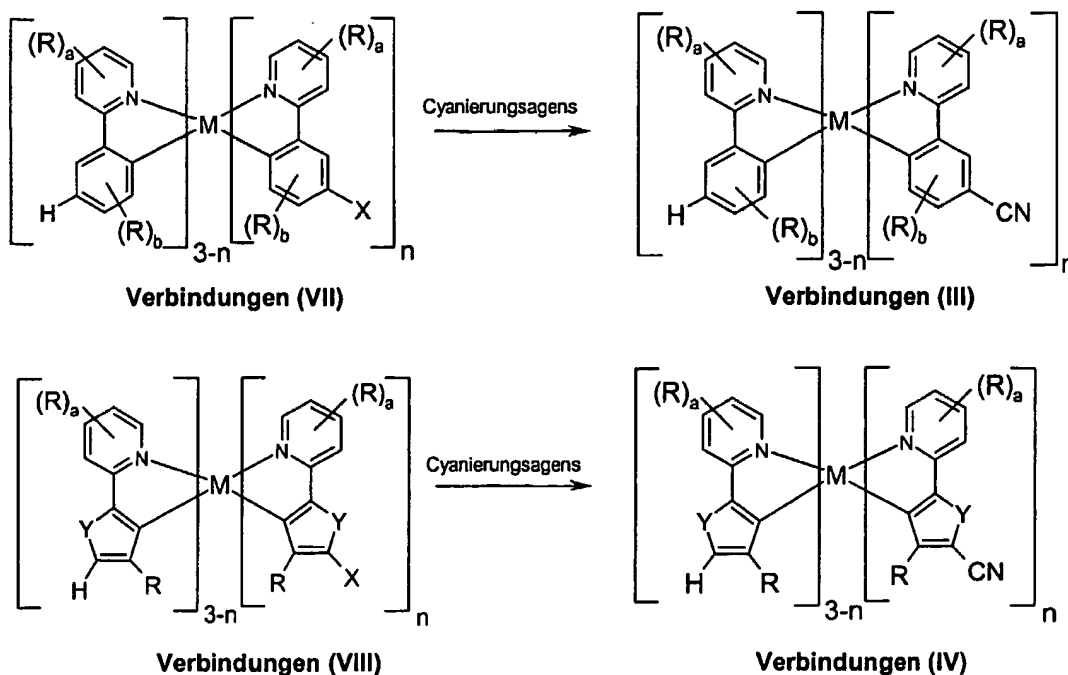
10

Schema 2:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung, ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (III) bzw. (IV), durch Umsetzung der Verbindungen (VII) bzw. (VIII) mit einem Cyanierungsreagens, wie in Schema 3 erläutert.

5 Schema 3:



Erfindungsgemäße Cyanid-Quellen sind Verbindungen, die das Cyanidion in ionischer oder koordinativ gebundener Form enthalten, so z.B. Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Tetraethylammonium-, Tetrabutylammonium-, Nickel(II)-, Kupfer(I)-, Silber(I)-, Zink(II)cyanid oder Natrium- und Kaliumdicyanocuprat(I), -tetracyanocuprat(II), -tetracyanozinkat(II), -tetracyanonickelat(II), -tetracyanopalladat(II)

Bevorzugte Cyanierungsagentien sind zum einen Übergangsmetallcyanide so z.B. Kupfer(I)cyanid oder Nickel(II)cyanid. Diese Cyanierungsagentien werden nachfolgend Cyanierungsagentien (1) genannt.

Ein weiteres bevorzugtes Cyanierungsagens ist Zink(II)cyanid in Gegenwart von Zink, und in Gegenwart von Nickel oder Palladium bzw. einer Nickel- oder

Palladiumverbindung sowie gegebenenfalls eines Phosphor-haltigen Additivs. Diese Cyanierungsagentien werden nachfolgend Cyanierungsagentien (2) genannt.

Erfindungsgemäßes Nickel bzw. Nickelverbindungen für die Cyanierungsagentien (2) sind z.B. elementares Nickel, Nickelschwamm, Nickel auf Kieselgur, Nickel auf Aluminiumoxid, Nickel auf Silica, Nickel auf Kohle, Nickel(II)acetat, Nickel(II)acetylacetonat, Nickel(II)chlorid, -bromid, -iodid, Additionsverbindungen des Typs NiL_2X_2 wobei X Chlor, Brom, Iod und L einem neutralen Liganden wie z. B. Ammoniak, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, entspricht, Nickel(II)nitrat, Nickel(II)sulfat, Nickel(II)oxalat, Bis-cyclooctadiennickel(0).

Erfindungsgemäßes Palladium bzw. Palladiumverbindungen für die Cyanierungsagentien (2) sind z.B. elementares Palladium, Palladiumschwamm, Palladiumschwarz, Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Aluminiumoxid, Palladium auf Silica, Palladium auf Alkali- bzw. Erdalkalicarbonaten wie Natrium-, Kalium-, Calcium-, Strontium- oder Bariumcarbonat, Palladium auf Strontium- oder Bariumsulfat, bzw. Palladiumverbindungen wie z.B. Palladium(II)acetat, Palladium(II)trifluoroacetat, Palladium(II)propionat, Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(II)chlorid, -bromid, -iodid, Additionsverbindungen des Typs PdL_2X_2 wobei X Chlor, Brom, Iod und L einem neutralen Liganden wie z. B. Ammoniak, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Cyclooctadien entspricht, Palladium(II)nitrat, Palladium(II)sulfat, Palladium(II)tetraminacetat, Palladium(II)tetrakis(acetonitril)-tetrafluoroborat, Natrium- und Kaliumtetracyanopalladat, Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) und Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0).

Erfindungsgemäß wird bei den Cyanierungsagentien (2) als Phosphor-haltiges Additiv ein Phosphin verwendet wird.

Erfindungsgemäße Phosphin-Liganden für die Cyanierungsagentien (2) sind aus der Gruppe der Tri-Aryl-Phosphine, Di-Aryl-Alkyl-Phosphine, Aryl-Dialkyl-Phosphine, Trialkyl-Phosphine, Tri-Hetaryl-Phosphine, Di-Hetaryl-Alkyl-Phosphine, Hetaryl-Dialkyl-Phosphine, wobei die Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können wobei ein oder mehrere der Substituenten die Phosphorgruppen mehrerer Phosphine verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfungen auch ein oder mehrere Metallatome sein können, so z.B.

Triphenylphosphin, Tri-*o*-tolylphosphin, Tri-mesitylphosphin, Tri-*o*-anisylphosphin, Tri-(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin, *Tert*-butyl-di-*o*-tolylphosphin, Di-*tert*-butyl-*o*-tolylphosphin, Dicyclohexyl-2-biphenylphosphin, Di-*tert*-butyl-2-biphenylphosphin, Triethylphosphin, Tri-*iso*-propyl-phosphin, Tri-cyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Tri-*tert*-pentylphosphin, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ferrocen.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis der Cyanierungsagentien (1) und (2) zu den Verbindungen (III) bzw. (IV) beträgt 1 n : 1 bis 10 n : 1, bevorzugt 1.5 n : 1 bis 3 n : 1.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis von Zink(II)cyanid zu Zink in den Cyanierungsagentien (2) beträgt 1 : 0.1 bis 1 : 0.001, bevorzugt 1 : 0.05 bis 1 : 0.005.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis von Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung zu den Verbindungen (III) bzw. (IV) beträgt 0.1 n : 1 bis 0.00001 n : 1.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis des Phosphor-haltigen Additivs zu Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung beträgt 0.5 : 1 bis 1000 : 1.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind dipolar aprotische Lösemittel so z.B. Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril oder N,N-Dialkylamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidinon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von 60°C bis 200°C, bevorzugt bei 80°C bis 170°C, besonders bevorzugt bei 100°C bis 160°C durchgeführt.

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte - Verbindungen (III), (IV), (V) bzw. Verbindungen (VI) - im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l, besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.1 mol/l.

5

Erfindungsgemäß können die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 1 Stunde bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 60 h.

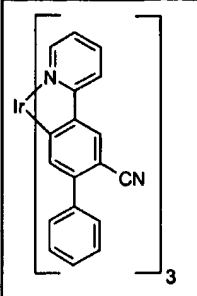
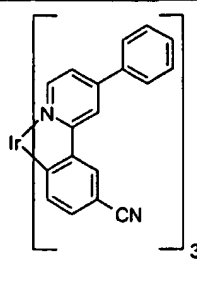
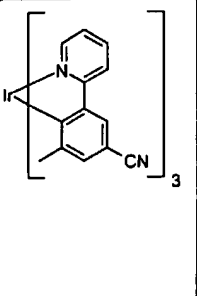
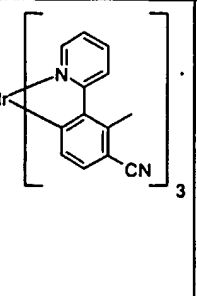
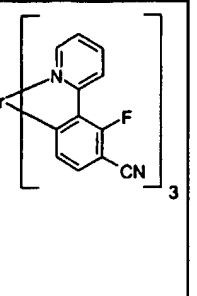
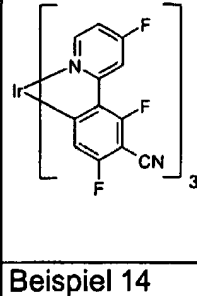
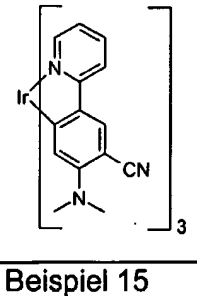
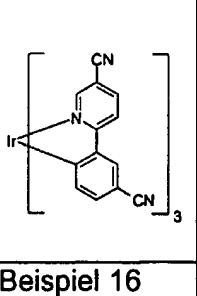
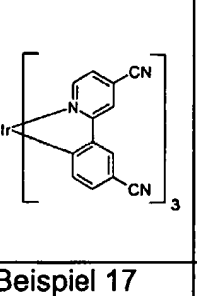
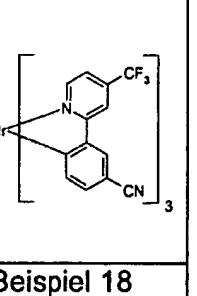
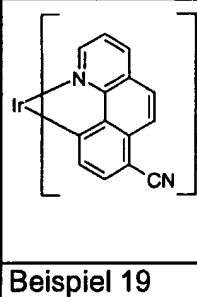
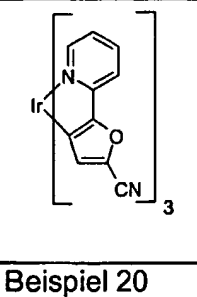
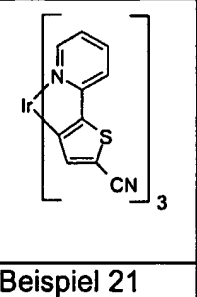
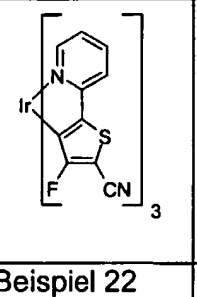
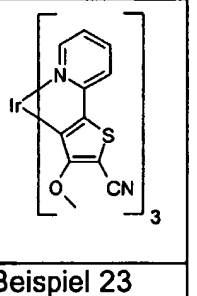
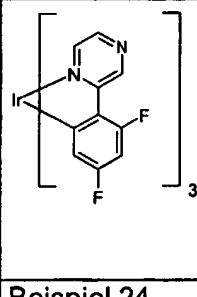
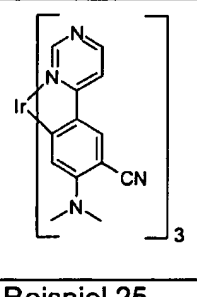
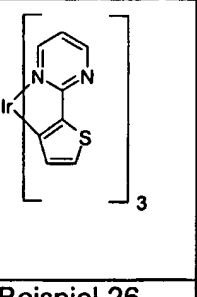
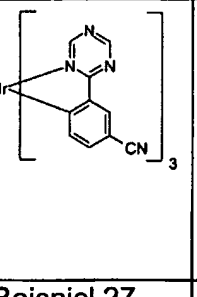
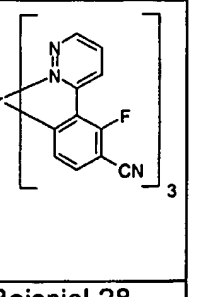
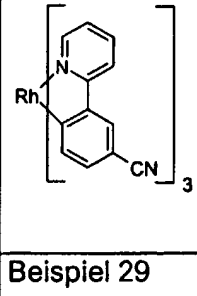
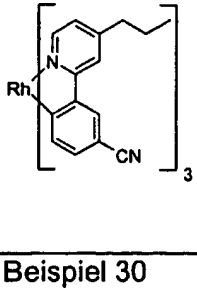
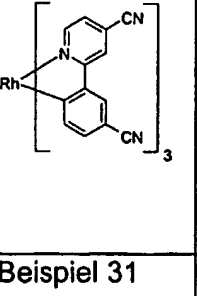
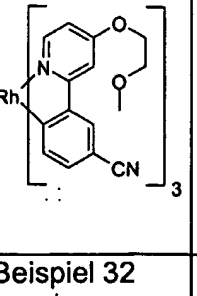
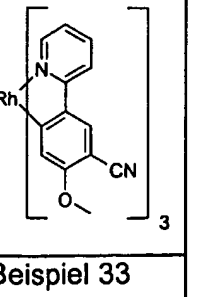
10

Erfindungsgemäß kann die Reaktion unter Zusatz von inerten Mahlkörpern wie z. B. Keramik-, Glas- oder Metallkugeln oder Pall- oder Raschig-Ringen durchgeführt werden.

15

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (I), (II), (III) bzw. (IV) herstellen.

| | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | | | |
| Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 | Beispiel 4 | Beispiel 7 |
| | | | | |
| Beispiel 5 | | Beispiel 6 | | Beispiel 8 |

| | | | | |
|---|---|---|--|---|
|  |  |  |  |  |
| Beispiel 9 | Beispiel 10 | Beispiel 11 | Beispiel 12 | Beispiel 13 |
|  |  |  |  |  |
| Beispiel 14 | Beispiel 15 | Beispiel 16 | Beispiel 17 | Beispiel 18 |
|  |  |  |  |  |
| Beispiel 19 | Beispiel 20 | Beispiel 21 | Beispiel 22 | Beispiel 23 |
|  |  |  |  |  |
| Beispiel 24 | Beispiel 25 | Beispiel 26 | Beispiel 27 | Beispiel 28 |
|  |  |  |  |  |
| Beispiel 29 | Beispiel 30 | Beispiel 31 | Beispiel 32 | Beispiel 33 |

Die erfindungsgemäßen Iridium- und Rhodiumverbindungen können in elektronischen Bauteilen, wie organische Leuchtdioden (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen Farbfilter für Liquid-Crystal-Displays oder organischen Photorezeptoren, Verwendung finden. Diese sind ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

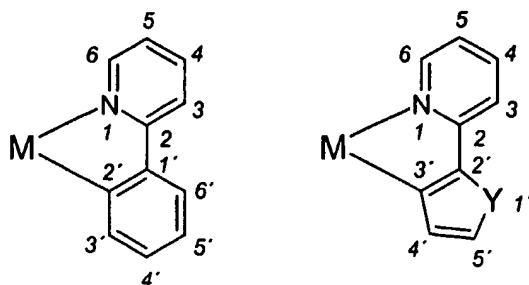
1. Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten tris-ortho-metallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - an unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [Natriumcyanid, Kupfer(I)cyanid, Zink(II)cyanid, Zink, Tetrakis-(triphenylphosphino)palladium(0), N-Methylpyrrolidinon (NMP)] bezogen. *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl)-κC]-iridium(III), *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)((4-fluor)-5-(brom)phenyl)-κC]-iridium(III), *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)((4,6-fluor)-5-(brom)phenyl)-κC]-iridium(III) und *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)((4-methoxy)-5-(brom)phenyl)-κC]-iridium(III) wurde, wie in der nicht offengelegten Anmeldung DE 10109027.7 beschrieben, dargestellt.

Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale wurde zum Teil durch H-H-COSY-Spektren, die der ¹³C{¹H}-NMR-Signale jeweils über DEPT-135-Spektren abgesichert.

Numerierungsschema für die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale [nach: C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]:

Schema 3:

**Beispiel 1: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-cyanophenyl)-κC]-iridium(III)****5 Methode A: Verwendung eines Cyanierungsagens 1**

Eine Suspension von 8.915 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl)-κC]-iridium(III) und 5.374 g (60 mmol) Kupfer(I)cyanid in 150 ml NMP wurde 60 h auf 145°C erhitzt. Nach Erkalten wurde die braune Lösung auf einmal in eine gut gerührte, 50°C warme Lösung von 7.4 g Natriumcyanid in einem Gemisch aus 500 ml Wasser und 500 ml Ethanol eingegossen und 2 h bei 50°C gerührt.

Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4). Der mikrokristalline gelbe Niederschlag wurde dreimal mit je 100 ml einer Lösung von 7.4 g Natriumcyanid in einem Gemisch aus 500 ml Wasser und 500 ml Ethanol, dreimal mit je 100 ml eines Gemischs aus Ethanol und Wasser (1:1, v v) und abschließend zweimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR - betrug 7.094 - 7.236 g entsprechend 97.2 - 99.1 %.

20 Methode B: Verwendung eines Cyanierungsagens 2

Eine Suspension von 8.915 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl)-κC]-iridium(III), 4.403 g (37.5 mmol) Zink(II)cyanid und 98 mg (1.5 mmol) Zinkstaub in 150 ml NMP wurde mit 347 mg (0.3 mmol) versetzt und 60 h auf 100°C erhitzt. Aufarbeitung analog Methode A. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR - betrug 6.877 - 6.956 g entsprechend 94.2 - 95.3 %.

¹HNMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.41 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H6), 8.31 (s, 1 H, H6'), 7.94 (br. dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, H5), 7.54 (d, 1 H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, H3), 7.30 (br. dd, 1 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ³J_{HH} = 5.4 Hz, H4), 7.11 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H4'), 6.74 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H3').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 168.5 (q), 163.0 (q), 147.3 (t), 145.6 (q), 138.3 (t), 136.7 (t), 131.7 (t), 127.3 (t), 124.6 (t), 120.5 (t), 120.4 (q), 102.8 (q).

**Beispiel 2: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(4-fluor-5-cyanophenyl)- κ C]-
iridium(III)**

Methode A: Verwendung eines Cyanierungsagens 1

Eine Suspension von 9.455 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(4-fluor-5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III) und 5.374 g (60 mmol) Kupfer(I)cyanid in 200 ml NMP wurde 60 h auf 160°C erhitzt.

Aufarbeitung siehe Beispiel 1, Methode A. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ^1H -NMR - betrug 7.638 - 7.710 g entsprechend 97.5- 98.4 %.

^1H NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 8.46 (d, 1 H, $^4J_{\text{HF}} = 6.4$ Hz, H6'), 8.40 (br. d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, H6), 8.01 (br. dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H5), 7.48 (br. d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, H3), 7.33 (br. dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, H4), 6.37 (d, 1 H, $^3J_{\text{HF}} = 10.05$ Hz, H3').

**Beispiel 3: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(4,6-difluor-5-cyanophenyl)- κ C]-
iridium(III)**

Methode A: Verwendung eines Cyanierungsagens 1

Eine Suspension von 9.635 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(4,6-fluor-5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III) und 5.374 g (60 mmol) Kupfer(I)cyanid in 200 ml NMP wurde 60 h auf 160°C erhitzt.

Aufarbeitung siehe Beispiel 1, Methode A. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ^1H -NMR - betrug 7.638 - 7.710 g entsprechend 97.5- 98.4 %.

^1H NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 8.46 (br. d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H6), 8.21 (br. dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, H5), 7.47 (br. d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H3), 7.30 (br. dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H4), 6.32 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HF}} = 10.05$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 1.35$ Hz H3').

**Beispiel 4: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(4-methoxy-5-cyanophenyl)- κ C]-
iridium(III)**

Methode A: Verwendung eines Cyanierungsagens 1

Eine Suspension von 9.816 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(4-methoxy-5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III) und 5.374 g (60 mmol) Kupfer(I)cyanid in 200 ml NMP wurde 60 h auf 145°C erhitzt.

Aufarbeitung siehe Beispiel 1, Methode A. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ^1H -NMR - betrug 7.935 - 8.030 g entsprechend 96.7 - 97.9 %.

^1H NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 8.27 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz, H6), 8.21 (s, 1 H, H6'), 7.94 (br. dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, H5), 7.54 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.1 Hz, H3), 7.30 (br. dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.1 Hz, H4), 6.41 (s, 1 H, H3'), 3.48 (s, 3 H, CH₃).

2. Herstellung und Charakterisierung von Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten.

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von OLEDs:

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol).

Zur Trocknung werden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Bedampfung mit den organischen Schichten werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Es kann sich empfehlen, als erste organische Schicht eine polymere Lochinjektionsschicht zu verwenden. Dies ist in der Regel ein konjugiertes, leitfähiges Polymer, wie z. B. ein Polyanilinderivat (PANI) oder eine Polythiophenderivat (z. B. PEDOT, BAYTRON PTM von BAYER). Diese wird dann durch Spin-Coaten (Lackschleudern) aufgebracht.

Die organischen Schichten werden der Reihe nach durch Aufdampfen in einer Hochvakuum-Anlage aufgebracht. Dabei wird die Schichtdicke der jeweiligen Schicht und die Bedampfungsrate über einen Schwingquarz verfolgt bzw. eingestellt.

Es können auch – wie oben beschrieben – einzelne Schichten aus mehr als einer Verbindung bestehen, d. h. in der Regel ein Wirtsmaterial (host) mit einem Gastmaterial (guest) dotiert sein. Dies wird durch Co-Verdampfung aus zwei bzw. mehreren Quellen erzielt.

Auf die organischen Schichten werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500).

Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ca, Yb, Ba-Al) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

Beispiel 5:

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurde eine blau emittierende OLED mit folgendem Aufbau erzeugt:

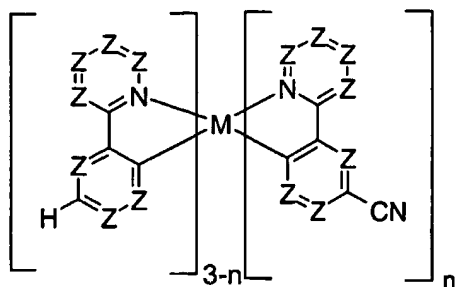
| | |
|------------------|---|
| PEDOT | 20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-[3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen] |
| MTDATA | 20 nm (aufgedampft; MTDATA bezogen von SynTec; Tris-4,4',4''-(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamin) |
| S-TAD | 20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren) |
| CPB | 20 nm (aufgedampft; CPB bezogen von ALDRICH und weiter aufgereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl) dotiert mit 6% |
| Triplett-Emitter | <i>fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(4-fluor-5-cyanophenyl)-κC]-iridium(III)</i> <i>vergleiche Beispiel 3</i> |
| BCP | 8 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin) |
| AlQ ₃ | 20 nm (aufgedampft; AlQ ₃ bezogen von SynTec; Tris(chinoxalinato)aluminim(III)) |
| Yb | 150 nm als Kathode |

Diese **nicht** optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; das EL-Spektrum ist in Figur 1 wiedergegeben. Neben der Farbe ist ein enormer Vorteil dieser OLED ist die Flachheit der Effizienzkurve, was bedeutet, dass auch bei sehr hohen Helligkeiten (z. B. 10000 Cd/m^2) immer noch sehr hohe Effizienzen erzielt werden. Dies ist v. a. für die Verwendung in Passiv-Matrix-getriebenen Displays von entscheidender Bedeutung.

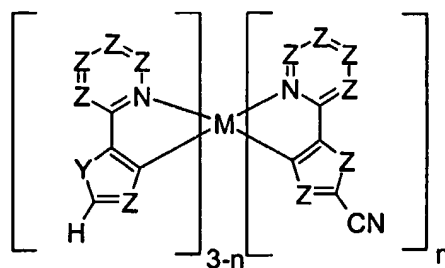
5

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I) und (II),



Verbindungen(I)



Verbindungen (II)

5

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, CR ;

Y O, S, Se;

10 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein

15 können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen

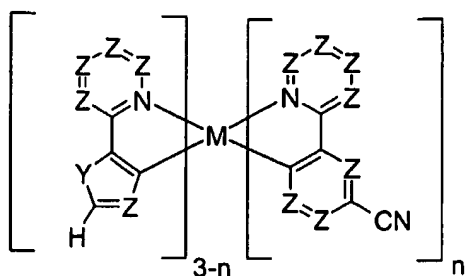
20 können;

R¹, R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

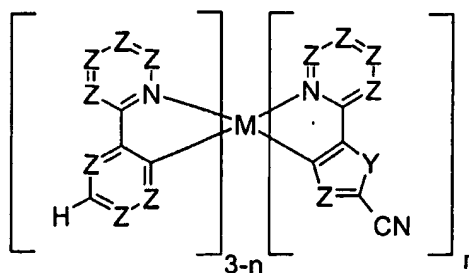
n ist 1, 2 oder 3

25

2. Verbindungen der Formel (Ia) und (IIa)



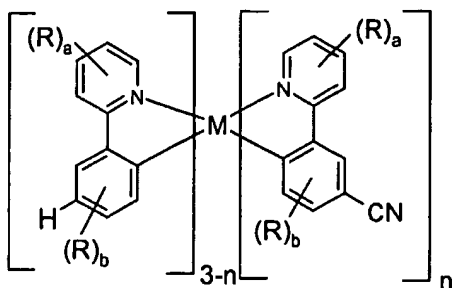
Verbindungen(Ia)



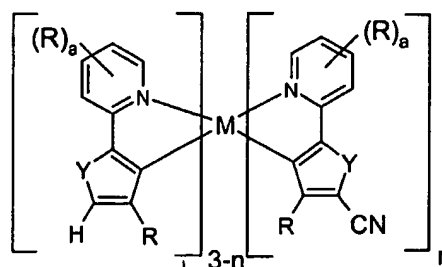
Verbindungen (IIa)

5 wobei die Symbole und Indizes die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben.

3. Verbindungen der Formel (III) und (IV),



Verbindungen(III)



Verbindungen (IV)

10

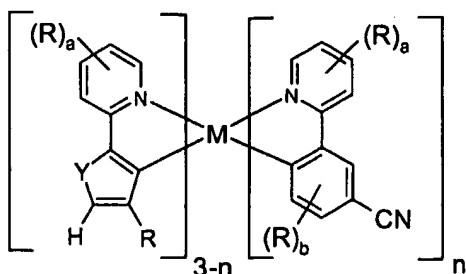
wobei die Symbole M , Y , R , R^1 , R^2 und Indizes n die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben und

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;

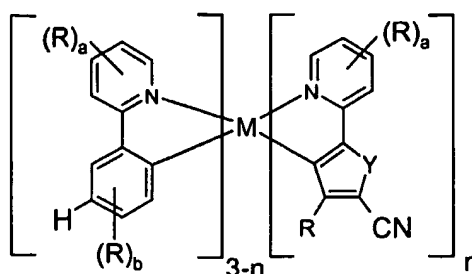
15

b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.

4. Verbindungen der Formel (IIIa) und (IVa)



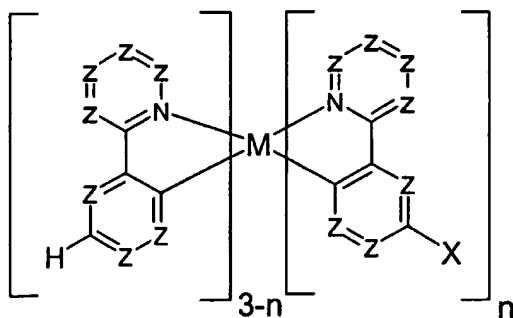
Verbindungen(IIIa)



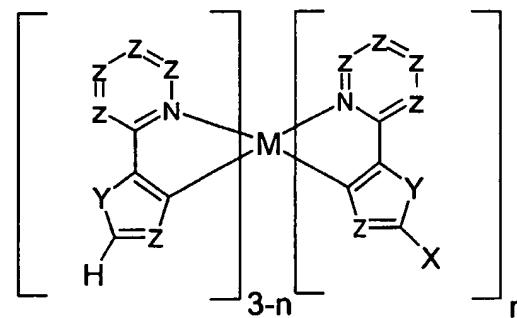
Verbindungen (IVa)

5 wobei die Symbole und Indizes die Bedeutungen wie in Anspruch 1 und 3 haben.

5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1,
durch Umsetzung der Verbindungen (V) bzw. (VI),



Verbindung (V)



Verbindung (VI)

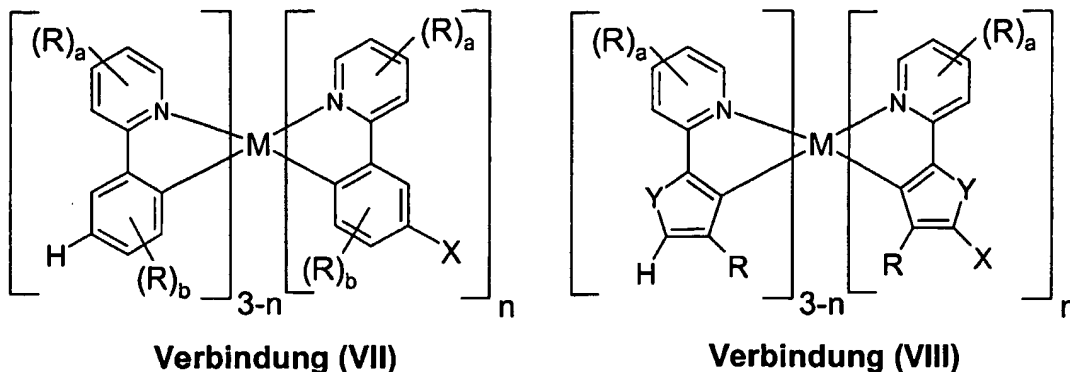
10

worin

X Cl, Br oder I ist und worin M und die Reste und Indizes Z, Y und R die in
Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit Cyanierungsagentien.

15

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 3,
durch Umsetzung der Verbindungen (VII) bzw. (VIII),



worin

X Cl, Br oder I ist und worin M und die Reste und Indizes Y, R, a, und b die in
 5 Ansprüchen 1 und 3 genannten Bedeutungen haben, mit
 Cyanierungsagentien.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 und /oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass als
 10 Cyanierungsagentien Systeme mit Cyanid-Quellen, die das Cyanidion in ionischer
 oder koordinativ gebundener Form enthalten, verwendet werden.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7 dadurch, dadurch
 gekennzeichnet, dass als Cyanierungsagentien Kupfer(I)cyanid oder Nickel(II)cyanid
 verwendet werden.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 dadurch
 gekennzeichnet, dass als Cyanierungsagens Zink(II)cyanid in Gegenwart von Zink
 und in Gegenwart von Nickel oder Palladium bzw. einer Nickel- oder
 Palladiumverbindung sowie gegebenenfalls eines Phosphor-haltigen Additivs
 20 verwendet wird.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9 dadurch
 gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Cyanierungsagentien (1) und (2) zu
 den Verbindungen (V), (VI), (VII) bzw. (VIII) 1n : 1 bis 10 n : 1, bevorzugt 1.5 n : 1
 25 bis 3 n : 1 beträgt.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5, 6, 9 und 10 dadurch gekennzeichnet, dass molare Verhältnis von Zink(II)cyanid zu Zink in den Cyanierungsagentien (2) $1 : 0.1$ bis $1 : 0.001$, bevorzugt $1 : 0.05$ bis $1 : 0.005$ beträgt.

5

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5, 6 und 9 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung zu den Verbindungen (V), (VI), (VII) bzw. (VIII) $0.1 n : 1$ bis $0.00001 n : 1$ beträgt.

10

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5, 6 und 9 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Phosphor-haltigen Additivs zu Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung beträgt $0.5 : 1$ bis $1000 : 1$.

15

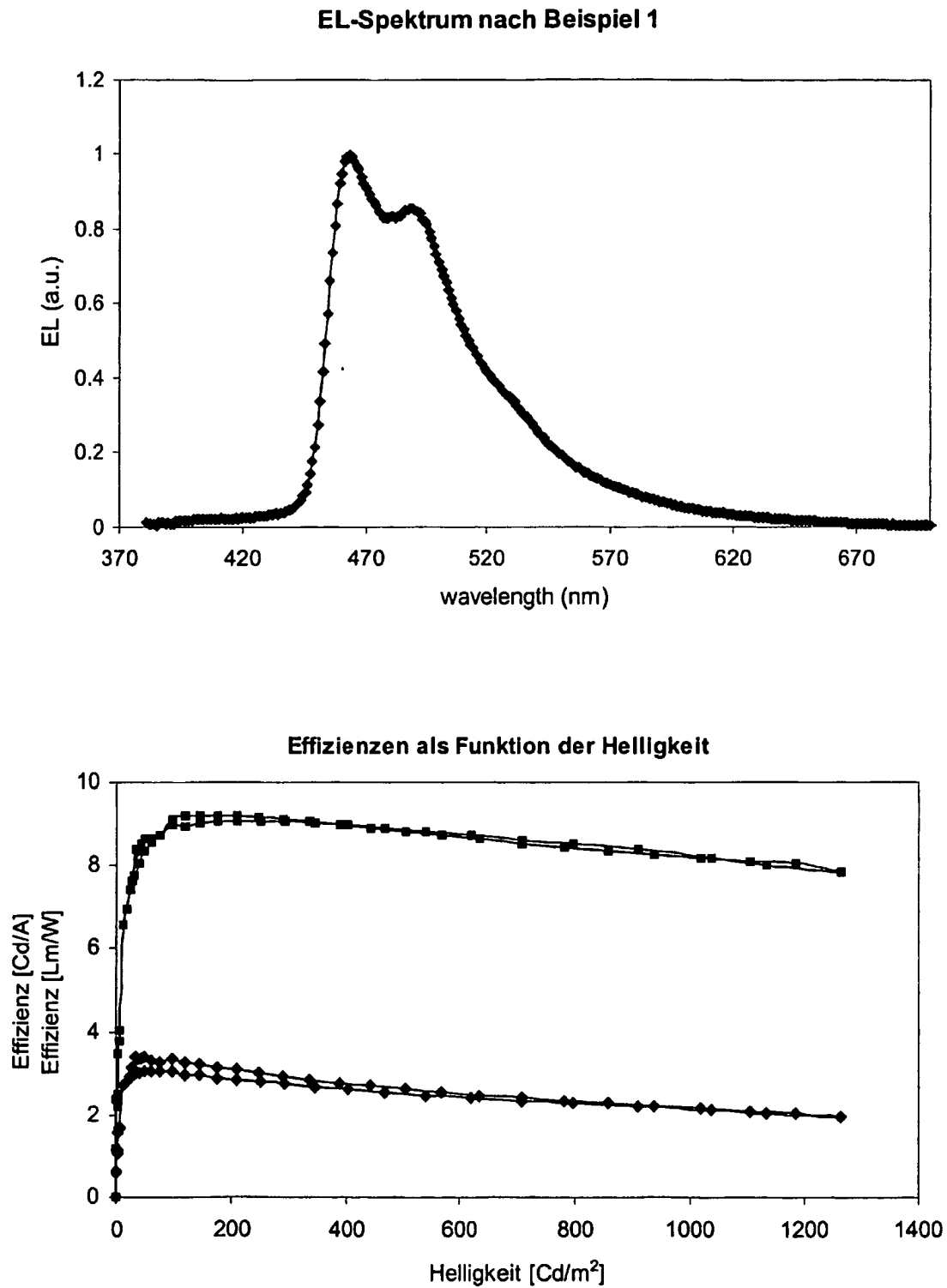
14. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.

20

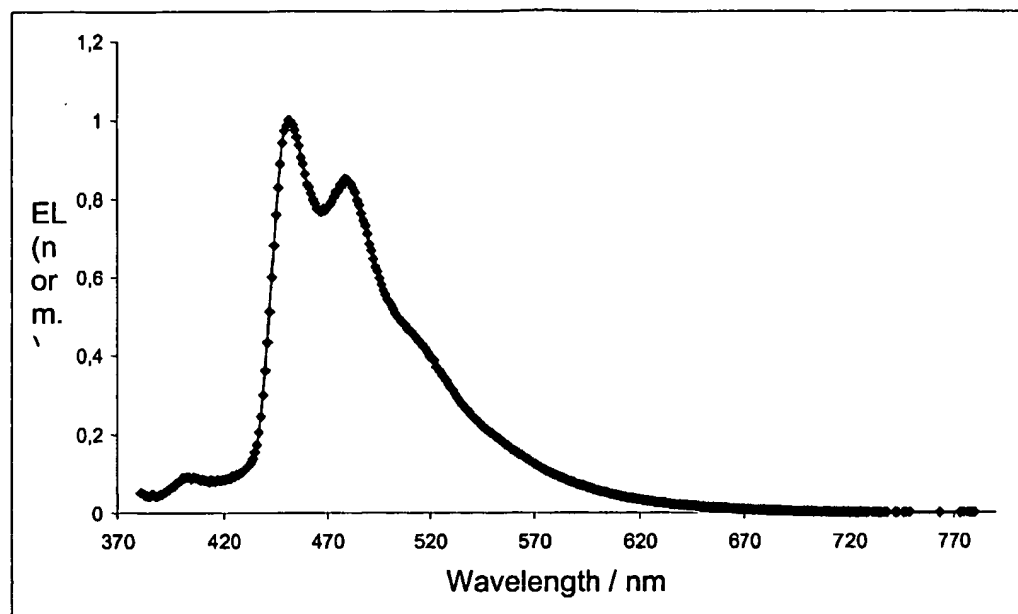
15. Elektronisches Bauteil, gemäß Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Organische Leuchtdioden (OLEDs), eine Organische Integrierte Schaltung (O-ICs), einen Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), einen Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), eine Organische Solarzellen (O-SCs) oder auch eine Organische Laserdioden (O-Laser) handelt.

1 / 2

Figur 1: Kenndaten der OLED nach Beispiel 1



2 / 2

Figur 2: Kenndaten der OLED nach Beispiel 3**EL-Spektrum nach Beispiel 3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 1 191 613 A (CANON KK) 27 March 2002 (2002-03-27) the whole document --- | 1-15 |
| A | WO 02 02714 A (PETROV VIACHESLAV A ; DU PONT (US); WANG YING (US); GRUSHIN VLADIMI) 10 January 2002 (2002-01-10) the whole document --- | 1-15 |
| A | EP 1 175 128 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 23 January 2002 (2002-01-23) the whole document --- | 1-15 |
| A | EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4 October 2001 (2001-10-04) the whole document ----- | 1-15 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2003

Date of mailing of the international search report

02/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, J-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03023

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 1191613 | A | 27-03-2002 | EP 1191613 A2 | 27-03-2002 |
| | | | US 2002064681 A1 | 30-05-2002 |
| WO 0202714 | A | 10-01-2002 | AU 7155001 A | 14-01-2002 |
| | | | EP 1295514 A2 | 26-03-2003 |
| | | | WO 0202714 A2 | 10-01-2002 |
| | | | US 2002190250 A1 | 19-12-2002 |
| | | | US 2002121638 A1 | 05-09-2002 |
| EP 1175128 | A | 23-01-2002 | EP 1175128 A2 | 23-01-2002 |
| | | | JP 2002100476 A | 05-04-2002 |
| | | | US 2002028329 A1 | 07-03-2002 |
| EP 1138746 | A | 04-10-2001 | EP 1138746 A1 | 04-10-2001 |
| | | | JP 2001342459 A | 14-12-2001 |
| | | | US 2002027623 A1 | 07-03-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03023

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 1 191 613 A (CANON KK) 27. März 2002 (2002-03-27) das ganze Dokument | 1-15 |
| A | WO 02 02714 A (PETROV VIACHESLAV A ; DU PONT (US); WANG YING (US); GRUSHIN VLADIMI) 10. Januar 2002 (2002-01-10) das ganze Dokument | 1-15 |
| A | EP 1 175 128 A (FUJII PHOTO FILM CO LTD) 23. Januar 2002 (2002-01-23) das ganze Dokument | 1-15 |
| A | EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) das ganze Dokument | 1-15 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koessler, J-L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03023

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1191613 A | 27-03-2002 | EP 1191613 A2 | 27-03-2002 |
| | | US 2002064681 A1 | 30-05-2002 |
| WO 0202714 A | 10-01-2002 | AU 7155001 A | 14-01-2002 |
| | | EP 1295514 A2 | 26-03-2003 |
| | | WO 0202714 A2 | 10-01-2002 |
| | | US 2002190250 A1 | 19-12-2002 |
| | | US 2002121638 A1 | 05-09-2002 |
| EP 1175128 A | 23-01-2002 | EP 1175128 A2 | 23-01-2002 |
| | | JP 2002100476 A | 05-04-2002 |
| | | US 2002028329 A1 | 07-03-2002 |
| EP 1138746 A | 04-10-2001 | EP 1138746 A1 | 04-10-2001 |
| | | JP 2001342459 A | 14-12-2001 |
| | | US 2002027623 A1 | 07-03-2002 |